

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-056441
(43)Date of publication of application : 12.03.1987

(51)Int.Cl.

C07B 59/00
// C07C 37/00
C07C 39/04
C07C 63/00
C07C 65/00

(21)Application number : 60-197232

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1985

(72)Inventor : TASHIRO MASASHI
AOKI YUICHI
TAKIGAWA AKIO
MAEDA KOICHI
TAGO IKUO
YOSHIDA MOTOAKI
MASE SHOJI

(54) PRODUCTION OF HYDROPHILIC GROUP-CONTAINING AROMATIC COMPOUND SUBSTITUTED WITH DEUTERIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled compound having excellent characteristics such as the improvement of the effect of medicines and agricultural chemicals, from an inexpensive raw material at a low cost, by contacting an aromatic compound having hydrophilic group with a basic heavy water solution in the presence of a catalyst containing plural different metals.
CONSTITUTION: The objective compound can be produced economically by contacting (A) an aromatic compound having one or more hydrophilic groups preferably bonded directly to the aromatic ring and especially selected from hydroxyl group, carboxyl group and amino group, especially a phenol derivative with (B) a basic heavy water solution in the presence of (C) a catalyst containing a plurality of different metal atoms, preferably Raney alloy. The process enables the production of the titled compound from an inexpensive raw material such as phenol, at a low cost, without using expensive raw material such as deuterated benzene. Consequently, the weather-resistance of phenolic resin, PET, polycarbonate, etc., can be achieved at a low cost and the modified polymer can be used as a material of optical fiber.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-56441

⑤ Int.Cl. ¹	識別記号	府内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)3月12日
C 07 B 59/00		7457-4H	
// C 07 C 37/00		7457-4H	
39/04		7457-4H	
63/00		7419-4H	
65/00		7419-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

④ 発明の名称 重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法

⑫ 特願 昭60-197232

⑬ 出願 昭60(1985)9月6日

⑦ 発明者 田代 昌士	太宰府市水城ヶ丘3-261-5	日本板硝子株式会社内
⑦ 発明者 青木 裕一	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑦ 発明者 滝川 章雄	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑦ 発明者 前田 浩一	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑦ 発明者 田子 育良	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑦ 発明者 吉田 元昭	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑦ 発明者 間瀬 弇次	大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑪ 出願人 日本板硝子株式会社	大阪市東区道修町4丁目8番地	
⑫ 代理人 井理士 大野 精市	大阪市東区道修町4丁目8番地	

明細書

1. 発明の名称

重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製

造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 親水基を有する芳香族化合物に、互いに異なる複数種の金属を含む触媒の存在下で塩基性重水溶液を接触させる工程を含むことを特徴とする重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。
- (2) 特許請求の範囲第1項において、前記触媒はラニン合金である重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。
- (3) 特許請求の範囲第1項において、前記親水基を有する芳香族化合物は、親水基が芳香族環に直接結合したものである重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。
- (4) 特許請求の範囲第3項において、前記芳香族化合物がフェノール誘導体である重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。

(5) 特許請求の範囲第1項において、前記親水基が水酸基、カルボキシル基、アミノ基より選ばれた1種または2種以上である重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明上の利用分野)

本発明は重水素で置換された含親水基芳香族化合物の製造方法に関し、特にジーザテロ化フェノール系の製造に適した方法に関する。

(従来の技術)

一般に重水素で置換された有機化合物は、水素基に比べて重水素基がどれにくことにより多くの優れた特性を持ち、医薬・農薬の効力の増大やフェノール樹脂、PET、ポリカーボネット等の合成樹脂の耐候性の向上、光ファイバーへの応用など非常に広汎な分野において有用性が注目されている。重水素で置換された有機化合物を合成する主な方法としては、

- ① 原料化合物に重水素置換されたものを用いる

- ② 不飽和基に重水素を付加させる
- ③ ハロゲン原子、グリニヤール試薬、有機金属などを重水素置換する
- ④ 重水素標識カルボキシル基を脱炭酸する
- ⑤ 重水または重水素気体と接触させて H-D 置換する方法がある。

親水基を有した芳香族化合物に関しては上記いすれの方法も場合に応じて使用し得るが、水素原子のほとんど全てを重水素原子で置換する場合には②～④は適当な方法とはいえない。なぜならば、これら方法は全て特定の官能基を重水素で置換する方法であって、特定化合物の全ての水素原子を重水素置換する場合には上記官能基を目標化合物の全ての水素原子の位置に作る必要があり実用上不可能に近い。

従って親水基を有する芳香族化合物の重水素置換体を得るには前述の①および⑤の方法が適しているといえる。

しかしながら前記①の方法では原料となる化合物が既に重水素置換されていくなくてはならないし、

ル、ナフチルアルコール、ナフタレンカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、トリメトロ酸、アニリン、ジアミノベンゼンなどであり、特にフェノール、安息香酸、サリチル酸、フタル酸などでありとりわけフェノールである。

塩基性重水溶液としては、例えば D₂O に塩基性物質を添加したものが好ましく用いられ、塩基性物質には例えは NaOD、KOD、LiOD、Na₂CO₃、NaDCO₃、BaCO₃、ND₃などが挙げられるが中でも NaOD が好適である。

上記塩基性重水溶液の濃度は実用上の取扱いの容易性を考慮すると 1%～50%、より好ましくは 5～25% の範囲が望ましい。

本発明で使用する互いに異なる複数種の金属を含む触媒としてはラバー合金や LiAlD₄ などが使用できるが、安価に入手できるラバー合金が好適である。ラバー合金は一般にイオン交換傾向の異なる複数の金属の合金であり、Ni-Al、Cu-Al のようなラバー合金が本発明で使用できる。

また反応を促進するために加熱、超音波照射等

各成の組合に於いて重水素置換率が低下したり、又は LiAlD₄などの高価な試薬を用いねばならなかつたりするので、結局現在のところ対象化合物を重水または重水素気体と接触させて H-D 置換を行なう方法が最適といえる。

(発明の解決しようとする問題点)

上記の接触交換法では目標化合物の重水素化率は非常に低く、例えは 20% 程度の交換比率を得るだけでも何度も操作を繰り返さねばならず効率が極めて悪いという重大な問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

上記従来の問題点を解決するために、本発明では親水基を有する芳香族化合物に、互いに異なる複数種の金属の複合体から成る触媒の存在下で塩基性重水溶液を接触させる。

本発明で使用する親水基を有する芳香族化合物としては、ベンゼン系、複素環系など種々挙げられるが、本発明方法の効果が最も大きい化合物は鋼に直接親水基の結合したベンゼン系の化合物、すなわちフェノール、ヒドロキシン、ビロガロー

周知の反応促進手段を併用してもよい。

(作用)

本発明によれば、触媒中に含まれる異種金属間の塩基性水溶液に対する溶解性の差異により溶解性が相対的に高い方の金属例えは Ni-Al、Cu-Al 系ラバー合金の場合 Al が溶けて溶解性の低い方の金属が多孔質体として残る。この多孔質体の緻密な空孔表面で水が分離され活性化し、親水基を有する芳香族化合物の H-D 置換が生じ易くなり高い同位体交換率が得られる。

(実施例)

以下に本発明の具体的な実験例を示す。

フェノール 1.85g、2.0×10⁻²mole を 10% NaOD-D₂O 溶液 30mL に溶かし、室温のものとでラバー-Ni-Al 合金 1.0g を 5 分間で加えた。100°C で 3 時間反応後 Ni を濾過除去する。滤液は酸塩基で酸性 (PH=約 1) とし、ジクロロメタン (50mL×3) で抽出し水洗いする。この抽出液は減圧下で濃縮し無色液体 1.5g を得た。この操作を 2 回行なった結果、重水素で置換されたフェノ

ールの収量は7.3%であった。

得られた重水素置換フェノールの同位体分布を
核磁気共鳴法で測定したところ、 $d_3=7.7$, $d_4=$
 12.3 , $d_5=6.0$ であった。

(発明の効果)

本発明によれば従来は重ベンゼンから製造する
必要があつて高価であった重フェノールの製造コ
ストが低減され、たとえばフェノールから出発す
る各種の化学製品の重水素化合物の価格も低減す
る。

これによって、医薬・農薬の効力の増大やフェノ
ール樹脂、PET、ポリカーボキートなどの合成樹
脂の耐候性の向上が安価なコストで実現できる。

また光ファイバーへの応用も可能となる。

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 卑璽士 大野精市